PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : A61K 17/00

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/29036**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08527

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1999 (06.11.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 52 972.4 17. November 1998 (17.11.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MAYER, Bernd [DE/DE]; Am alten Rhein 28, D–40593 Düsseldorf (DE). HELLER, Melita [DE/DE]; Werstener Dorfstrasse 45, D–40591 Düsseldorf (DE). BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha–von–Suttner–Strasse 30, D–40595 Düsseldorf (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo–Schmid–Strasse 113, D–40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: COLORANTS WITH TRANSITION METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: FÄRBEMITTEL MIT ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

(57) Abstract

The invention relates to agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one dye pre–product and 0.0001 to 1.0 wt. % of a transition metal complex. Said transition metal complex is made up of one or more transition metal cations chosen from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium; and at least one bidentate or multidentate ligand, at least one co–ordination point thereof being a nitrogenous heterocycle. The inventive agents enable the quantity of oxidant to be considerably reduced and hair to be dyed in the neutral pH range.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt sowie 0,0001 bis 1,0 Gew.–% eines Übergangsmetallkomplexes enthalten. Der Übergangsmetallkomplex wird gebildet von einem oder mehreren Übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie mindestens einem zweizähnigen oder mehrzähnigen Liganden, bei dem mindestens eine Koordinationsstelle ein stickstoffhaltiger Heterocyclus ist. Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen es einerseits, die Menge des Oxidationsmittels stark zu reduzieren, und andererseits, Haarfärbungen im neutralen pH–Bereich durchzuführen.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

„Färbemittel mit Übergangsmetallkomplexen“

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Färben keratinischer Fasern, die speziellen Übergangsmetallkomplexe als katalytisch wirksame Aktivatoren enthalten sowie deren Verwendung.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z.B. Wolle, Pelzen und insbesondere menschlichen Haaren, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung.

Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenden Bedingungen appliziert. Ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch in der Regel unter dem Einfluß von H_2O_2 oder H_2O_2-Addukten, was Schädigungen der Faser zur Folge haben kann.

Auch Oxidationsfärbemittel mit Luftsauerstoff als sehr mildem Oxidationsmittel wurden bereits vorgeschlagen; im allgemeinen laufen die Oxidationen mit Luftsauerstoff jedoch nicht vollständig ab. Insbesondere in Oxidationshaarfärbemitteln, die in der Regel in einem cremeartigen kosmetischen Träger appliziert werden, findet keine zufriedenstellende Diffu-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

sion des Luftsauerstoff zu den Farbstoffvorprodukten statt. Weiterhin wurde, beispielsweise in der EP-B1-0 548 620, vorgeschlagen, den Gehalt an Wasserstoffperoxid in den Oxidationsfärbemitteln auf 1 Gew.-% und weniger zu begrenzen, dem Mittel aber gleichzeitig zur Aktivierung spezielle Enzyme, Peroxidasen, zuzufügen. Diese Ansätze haben aber bisher nicht vollständig überzeugt.

Es besteht daher nach wie vor die Aufgabe, Oxidationsfärbemittel zu entwickeln, die aufgrund ihres geringeren Gehaltes an Oxidationsmitteln schonendere Färbungen ermöglichen, ohne das Färbeergebnis negativ zu beeinflussen. Weiterhin ist es in hohem Maße wünschenswert, den pH-Wert der Färbemittel auf einen Wert um den Neutralpunkt zu senken, um möglichen Schädigungen der Faser aufgrund der üblicherweise starken Alkalinität der Färbemittel vorzubeugen.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß durch Verwendung spezieller Übergangsmetallkomplexe als Oxidationskatalysatoren in Mitteln zur Färbung keratinischer Fasern

- die Menge des Oxidationsmittels stark reduziert werden kann und/oder
- die Ausfärbung im neutralen pH-Bereich erfolgen kann.

Der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen im Zusammenhang mit einer oxidativen Haarfärbung ist prinzipiell bekannt. So wurde in der europäischen Patentanmeldung EP-A2-507 448 vorgeschlagen, die Haare vor dem eigentlichen Färbeprozeß mit einem Übergangsmetallkomplex, enthaltend die Liganden 2,2'-Dipyridyl oder o-Phenanthrolin, zu behandeln, um das Haar gegen einen oxidativen Abbau des Cysteins zu stabilisieren. In der deutschen Patentschrift DE-C1-195 34 214 wurde weiterhin vorgeschlagen, Kupferkomplexe als Oxidationskatalysatoren in Haarfärbemitteln einzusetzen, die als Entwicklerkomponenten Derivate des 4-(2,5-Diaminophenoxymethyl)-1,3-dioxolans enthalten. Schließlich wurde in der deutschen Anmeldung P 197 57 510.2 vorgeschlagen, Übergangsmetallkomplexe mit Liganden vom Salen-Typ als Oxidationskatalysatoren einzusetzen. Dennoch bestand weiterhin Bedarf an neuartigen Oxidationskatalysatoren für die oxidative Haarfärbung.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt enthalten sowie 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines Übergangsmetallkomplexes mit

- einem oder mehreren Übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
- mindestens einem zweizähnigen oder mehrzähnigen Liganden, bei dem mindestens eine Koordinationsstelle durch einen stickstoffhaltigen Heterocyclus gebildet wird.

Unter stickstoffhaltigen Heterocyclen sind entsprechend der Definition von Römpp Chemie Lexikon, 10. Auflage, Bd. 3, S. 1739, Georg Thieme Verlag cyclische organische Verbindungen zu verstehen, deren Ringstrukturen neben Kohlenstoffatomen noch mindestens ein Stickstoffatom und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten.

Zweizähnige beziehungsweise mehrzähnige Liganden sind erfindungsgemäß Moleküle, die zwei oder mehrere Elektronendonatorzentren aufweisen.

Die Übergangsmetallkationen liegen in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in ihrer höchsten stabilen Oxidationsstufe vor.

Komplexe mit Eisen und/oder Rutheniumkationen haben sich als erfindungsgemäß besonders geeignet erwiesen.

Als Liganden in den erfindungsgemäß anwendbaren Übergangsmetallkomplexen kommen prinzipiell alle Substanzen in Betracht, die neben einer weiteren Koordinationsstelle mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus wie beispielsweise Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol und/oder Triazol enthalten. Solche sind beispielsweise 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N′,N′-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)-aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5), Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2,2‘:6‘,2‘‘-Terpyridin, 1,10-Phenanthrolin, Tris(2-pyridylmethyl)amin, Tris(2-pyridylethyl)amin sowie N-Carboxy-methyl-N-(2-pyridylmethyl)glycin und gegebenenfalls substituierte Porphine und Porphyrine.

Neben den oben aufgezählten Liganden können erfindungsgemäß auch deren substituierte Derivate eingesetzt werden. Als Substituenten sind C_1- bis C_4-Alkylgruppen, Hydroxygruppen, Carboxylgruppen, Nitrogruppen sowie Sulfonsäurefunktionen besonders bevorzugt.

Die folgenden Liganden haben sich als erfindungsgemäß besonders geeignet erwiesen:

- 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
- 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5)
- Pyridin-2,6-dicarbonsäure
- 2,2‘:6‘,2‘‘-Terpyridin
- 1,10-Phenanthrolin
- Tris(2-pyridylmethyl)amin
- Tris(2-pyridylethyl)amin sowie
- N-Carboxymethyl-N-(2-pyridylmethyl)glycin.

Ganz besonders geeignet sind 1,10-Phenanthrolin, Tris-(2-pyridylmethyl)-amin, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan sowie 2,2‘:6‘,2‘‘-Terpyridin.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, Liganden mit einem aromatischen, stickstoffhaltigen Heterocylcus zu verwenden.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Neben den erfindungswesentlichen mehrzähnigen Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere Liganden aufweisen. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Insbesondere bei den Co(III)-Komplexen, in denen das Zentralatom normalerweise mit der Koordinationszahl 6 vorliegt, ist die Anwesenheit von mindestens 1 Ammoniak-Liganden bevorzugt.

Falls nicht sämtliche weiteren Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält ein gemäß der Erfindung zu verwendender Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizähnige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die $(NO_2)^-$-Gruppe. Unter einer $(NO_2)^-$-Gruppe soll im Rahmen dieser Anmeldung sowohl ein Nitro-Ligand, der über das Stickstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, als auch ein Nitrito-Ligand, der über ein Sauerstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, verstanden werden. Die $(NO_2)^-$-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder μ^1-O-verbrücken.

Außer den genannten Liganden können die im Aktivatorsystem gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sind für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem notwendig. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome gleich oder ungleich sind und unterschiedliche Oxidationsstufen aufweisen, ist möglich.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum vollständigen Ladungsausgleich im Komplex führt, können in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend sein, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ Entwickler sein. Es können auch mehrere Entwickler gemeinsam in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

Entwicklersubstanzen sind üblicherweise aromatische oder heterocyclische Ringsysteme, die durch zwei in ortho- oder para-Stellung zueinander stehende reaktive Gruppen, i.a. Hydroxy- oder Aminogruppen, gekennzeichnet sind. Solche Verbindungen sind beispielsweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate oder 4-Amino-pyrazolonderivate.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol sowie 4,5-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z.B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin sowie 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Zur Nuancierung der erzielbaren Farbtöne können die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin noch eine oder mehrere Kupplerkomponenten enthalten. Kupplersubstanzen sind häufig aromatische oder heterocyclische Ringsysteme, die zwei reaktive Gruppen in meta-Stellung aufweisen. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

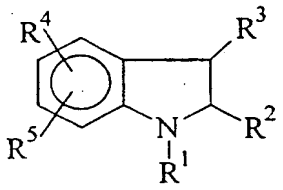
BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Besonders bevorzugte Kuppler-Komponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, Resorcin, 3-Aminophenol, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin sowie 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Üblicherweise werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in etwa gleichen molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 im Färbemittel enthalten sein können. Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorprodukten liegt in der Regel bei höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Derivat des Indolins der Formel (Ia) sein,

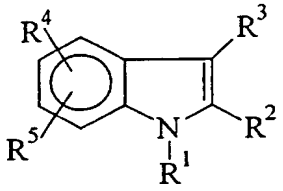


(Ia)

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

in der unabhängig voneinander R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1- bis C_4-Alkylgruppe oder eine C_1- bis C_4-Hydroxy-alkylgruppe, R^2 steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann, R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1- bis C_4-Alkylgruppe, R^4 steht für Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine C_1- bis C_4-Alkoxygruppe oder eine Gruppe -OCO-R^6, in der R^6 steht für eine C_1- bis C_4-Alkylgruppe, und R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Derivat des Indols der Formel (Ib) sein,



(Ib)

in der unabhängig voneinander R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1- bis C_4-Alkylgruppe oder eine C_1- bis C_4-Hydroxy-alkylgruppe, R^2 steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann, R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1- bis C_4-Alkylgruppe, R^4 steht für Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine C_1- bis C_4-Alkoxygruppe oder eine Gruppe -OCO-R^6, in der R^6 steht für eine C_1- bis C_4-Alkylgruppe, und R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Bevorzugte Stoffe der Formel (1a) sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin. Bevorzugte Stoffe der Formel (1b) sind 5,6-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Ganz besonders bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindol sowie 5,6-Dihydroxyindolin.

In einer ersten bevorzugten Variante der oben beschriebenen Ausführungsformen werden die Mittel derart formuliert, daß sie als Farbstoffvorprodukte nur Indol- und/oder Indolinderivate der Formeln (1a) und (1b) enthalten und frei sind von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwickler- bzw. Kupplertyp.

In einer zweiten bevorzugten Variante der oben beschriebenen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Mittel neben den Indol- und/oder Indolinderivaten der Formeln (1a) und (1b) auch noch übliche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- bzw. Kupplertyp enthalten.

Es kann erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Indol- und/oder die Indolinderivate der Formeln (1a) und (1b) in Kombination mit einer oder mehrere Kupplerkomponenten in Haarfärbemitteln einzusetzen. Beispielhaft sei an dieser Stelle ausdrücklich auf die oben genannten Kupplerkomponenten verwiesen.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, die Indol- und/oder Indolinderivate der Formel (1a) und (1b) in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid in Haarfärbemitteln einzusetzen. Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, wenn die Aminosäure eine α-Aminosäure ist. Ganz besonders bevorzugte α-Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin und Histidin.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Farbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Ni-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

trophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Farbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe), sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology" (Hrg.: Ch. Culnan

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Färbungen von besonderer Farbtiefe können erreicht werden, wenn die Mittel neben den Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten zusätzlich noch ein Öl des Wiesenschaumkrauts (INCI-Bezeichnung: Meadowfoam Seed Oil) enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Farbstoffvorprodukte in einen geeigneten wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Unter wäßrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wäßrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C_1-C_4-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Färbemittel alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-$(CH_2-CH_2O)_x$-CH_2-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(-CH_2-$CH_2O)_x$-SO_3H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungs

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

produkte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8-C_{22}-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.
Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykol-ethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12}- bis C_{22}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C_8- bis C_{22}-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$- oder $-SO_3^{(-)}$-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethyl-ammoniumglycinate. beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammonium-glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethyl-hydroxyethylcarboxy-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

methylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8- bis C_{18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO_3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12}- bis C_{18}-Acylsarcosin.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldi-methylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethyl-ammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammonium-chlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammonium-methosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart® vertriebenen Produkte.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Je nach Art des Mittels und des Tensidtyps sind die Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise in Mengen von insgesamt 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline.

Schließlich enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel bevorzugt noch einen Fettstoff.

Bevorzugte Fettstoffe sind lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettalkohole oder natürliche Fettalkoholgemisch mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wie beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol,

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Palmitylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole sowie Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Die Fettalkohole werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eingesetzt.

Ebenfalls als Fettstoffe eingesetzt werden können Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen sowie Triglyceride natürlichen Ursprungs.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pen-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

tylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,

- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- tierische und pflanzliche Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein-, Mandelprotein- und Weizenproteinhydrolysate, sowie deren Fettsäurekondensationsprodukte und quaternierte Derivate,
- Vitamine und Vitaminvorstufen wie Panthenol, dessen Derivate und Biotin,
- Pflanzen- und Honigextrakte, wie insbesondere Extrakte aus Eichenrinden, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Weitere Wirkstoffe wie Ceramide, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren, und Bisabolol,
- Lichtschutzmittel,
- Entschäumer wie Silikone,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Alkalisierungsmittel wie beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Cholesterin,

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Strukturanten wie Maleinsäure, Mono-, Di- und Oligosaccharide,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und –distearat sowie PEG-3-distearat,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β-Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O, Dimethylether, CO_2, N_2 und Luft

Bezüglich weiterer Bestandteile sowie Mengenbereiche für die einzelnen Inhaltsstoffe wird auf die dem Fachmann bekannten Handbücher, z.B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am menschlichen Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Perverbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Die Übergangsmetallkomplexe können erfindungsgemäß sowohl in einer gemeinsamen Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten als auch separat konfektioniert sein.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre werden die separat konfektionierten Übergangsmetallkomplexe in einem geeigneten Lösemittel, beispielsweise in Wasser, Ethanol oder Aceton, gelöst und unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Oxidationsmittelzubereitung verrührt. Diese Zubereitung wird anschließend mit einer Zubereitung, enthaltend die Farbstoffvorprodukte, vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist ein pH-Wert von 6,5 bis 8. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbe-shampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooniert.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der obengenannten Mittel zur Färbung keratinischer Fasern.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung der Übergangsmetall-Komplexe ist es möglich

- die üblicherweise nur unter alkalischen Bedingungen erhaltenen Färbeleistungen auch im neutralen pH-Bereich zu erzielen oder
- eine schonendere Färbebehandlung dadurch zu erzielen, daß im alkalischen Bereich die angestrebte Färbeleistung bereits mit deutlich, d.h. bis zu 75 %, niedrigeren Konzentra-

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

tionen an Oxidationsmittel erreicht wird. So kann beispielsweise die Wasserstoffperoxidkonzentration in einer Anwendungszubereitung von ca. 3 Gew.-% auf ca. 1,0 Gew.-% gesenkt werden.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Beispiele

Es wurde eine Färbecreme folgender Zusammensetzung hergestellt (alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g):

Teilmischung A

Hydrenol® D[1]	8,50g
Lorol® techn.[2]	2,00g
Eumulgin® B2[3]	0,75g
Texapon® NSO[4]	20,00g
Dehyton® K[5]	12,50g
Wasser	30,00g

1 C_{16-18}-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (HENKEL)

2 C_{12-18}-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (HENKEL)

3 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

4 Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

5 N,N-Dimethyl-N-(C_{8-18}-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (HENKEL)

Die Substanzen Hydrenol D, Lorol und Eumulgin B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Wasser, enthaltend Texapon NSO und Dehyton K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter kontinuierlichem Rühren abgekühlt.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Teilmischung B

Natriumsulfit	1,00g
Ammoniumsulfat	1,00g
5-Amino-2-methylphenol	0,003mol
4-Amino-2-aminomethylphenol-hydrochlorid	0,003mol
Ammoniak (25%ige Lösung)	ad pH 8,7
Wasser	10,00g

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit, Ammoniumsulfat und Ammoniak gelöst.
Die Farbstoffvorproduktlösung (Teilmischung B) wurde zur Emulsion (Teilmischung A) gegeben, mit einer Ammoniaklösung auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt. Die Färbecreme wies einen pH-Wert von 8,7 auf.

Als Entwickler wurden 10 ml einer 3 Gew.-%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung verwendet. Der Übergangsmetall-Komplex wurde in einigen Tropfen Wasser vorgelöst und zu der Entwicklerlösung gegeben.
Sodann wurden Entwicklerlösung und 12,5g Färbecreme vereinigt; die anwendungsbereite Färbemischung hatte jeweils einen pH-Wert von 7,0 – 7,5. Anschließend wurde die Anwendungszubereitung auf eine Haarsträhne der Sorte „Kerling Naturweiß" (1,5 g Anwendungszubereitung pro g Haar), gegeben, dort 30 Minuten belassen und dann mit Wasser ausgespült.
Zunächst wurde eine Anwendungszubereitung mit einer Konzentration von 222ppm Übergangsmetallkationen in der Fertigmischung hergestellt. Es wurden weiterhin Ausfärbungen mit einer Konzentration von 111ppm Übergangsmetallkationen, 55,5ppm Übergangsmetallkationen, 28ppm Übergangsmetallkationen sowie 14ppm Übergangsmetallkationen, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, durchgeführt.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Metall	Ligand	Gegenion	Bewertung
Fe^{3+}	2,2':6',2''-Terpyridin	ClO_4^-	++
Fe^{3+}	1,10-Phenanthrolin	ClO_4^-	+++
Ru^{3+}	1,10-Phenanthrolin	ClO_4^-	++
Ru^{3+}	Tris-(2-pyridylmethyl)-amin	ClO_4^-	+++
Ru^{3+}	Tetraazacyclotetradecan	ClO_4^-	+++
Ru^{3+}	2,2':6',2''-Terpyridin	ClO_4^-	+++

Bewertungsmaßstab

- keine Färbung bei Einsatz von mindestens 111ppm Übergangsmetallkationen
+ rötlich-braune Färbung bei Einsatz von mindestens 111ppm Übergangsmetallkationen
++ rötlich-braune Färbung bei Einsatz von mindestens 28ppm Übergangsmetallkationen
+++ rötlich-braune Färbung bei Einsatz von mindestens 14ppm Übergangsmetallkationen

Ein entsprechender Versuch ohne Zugabe des Übergangsmetallkomplexes ergab keine Färbung.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines Übergangsmetallkomplexes enthält, der
 - ein oder mehrere Übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
 - mindestens einen zweizähnigen oder mehrzähnigen Liganden, bei dem mindestens eine Koordinationsstelle durch einen stickstoffhaltigen Heterocyclus gebildet wird,

 enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Übergangsmetallkomplex mindestens ein Eisen- und/oder Rutheniumkation enthält.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Übergangsmetallkomplex mindestens einen Liganden enthält, der aus einer Gruppe stammt, die gebildet wird von
 - 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
 - 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5)
 - Pyridin-2,6-dicarbonsäure
 - 2,2':6',2''-Terpyridin
 - 1,10-Phenanthrolin
 - Tris(2-pyridylmethyl)amin
 - Tris(2-pyridylethyl)amin sowie
 - N-Carboxymethyl-N-(2-pyridylmethyl)glycin.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der stickstoffhaltige Heterocyclus des Liganden aromatisch ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Farbstoffvorprodukt vom Typ der Entwickler enthält.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorprodukt mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß einen pH-Wert von 6,5 bis 8 aufweist.

8. Verwendung eines der Mittel der Ansprüche 1 bis 7 zur oxidativen Färbung keratinischer Fasern.

BNSDOCID: <WO_____0029036A2_I_>

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/29036**
A61K 7/13	**A3**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08527

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1999 (06.11.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 52 972.4 17. November 1998 (17.11.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MAYER, Bernd [DE/DE]; Am alten Rhein 28, D–40593 Düsseldorf (DE). HELLER, Melita [DE/DE]; Werstener Dorfstrasse 45, D–40591 Düsseldorf (DE). BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha–von–Suttner–Strasse 30, D–40595 Düsseldorf (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo–Schmid–Strasse 113, D–40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 16. November 2000 (16.11.00)

(54) Title: COLORANTS WITH TRANSITION METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: FÄRBEMITTEL MIT ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

(57) Abstract

The invention relates to agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one dye pre–product and 0.0001 to 1.0 wt. % of a transition metal complex. Said transition metal complex is made up of one or more transition metal cations chosen from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium; and at least one bidentate or multidentate ligand, at least one co–ordination point thereof being a nitrogenous heterocycle. The inventive agents enable the quantity of oxidant to be considerably reduced and hair to be dyed in the neutral pH range.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt sowie 0,0001 bis 1,0 Gew.–% eines Übergangsmetallkomplexes enthalten. Der Übergangsmetallkomplex wird gebildet von einem oder mehreren Übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie mindestens einem zweizähnigen oder mehrzähnigen Liganden, bei dem mindestens eine Koordinationsstelle ein stickstoffhaltiger Heterocyclus ist. Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen es einerseits, die Menge des Oxidationsmittels stark zu reduzieren, und andererseits, Haarfärbungen im neutralen pH–Bereich durchzuführen.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir ational Application No
PCT/EP 99/08527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	FR 1 439 307 A (YAMAHUTSU SANGYO KAISHA) 3 August 1966 (1966-08-03) claim 1	1,2,4,5, 7,8 3
X	EP 0 621 029 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 26 October 1994 (1994-10-26) page 8, line 37 - line 40; claims 1,2	1-8
X	EP 0 507 448 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 7 October 1992 (1992-10-07) cited in the application page 4, line 44 - line 45; claims 1-3,5,6,9; table 4	1-5,7,8
X	WO 98 01418 A (BITTNER ANDREAS JOACHIM ;SCHWARZKOPF GMBH HANS (DE); KLEEN ASTRID) 15 January 1998 (1998-01-15) page 14, paragraph 3; claims 3,6,8-10	1-5,8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 May 2000	19.06.00

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Minas, S

6

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/08527

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 429 646 A (STEED MICHAEL WILLIAM) 25 February 1969 (1969-02-25) cited in the application the whole document	1-5,7,8
Y	EP 0 437 875 A (EXPLOATERINGS AB TBF) 24 July 1991 (1991-07-24) page 3, line 26 - line 40; claim 1; example 4	3
Y	YAMAMOTO,S. ET AL.: "Bleach activation catalyst and bleach compositions containing the same showing good bleaching efficiency even at low temperatures" STN INTERNATIONAL, FILE CAPLUS, AN129:55804, XP002136263 abstract & JP 10 140193 A (LION CORP., JAPAN) 26 May 1998 (1998-05-26)	1-5,7,8
Y	KRAUSE, H.W.: "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron chelates" STN INTERNATIONAL, FILE CAPLUS, AN 70:100078, XP002136264 & KATAL. REAKTS. ZHIDK. FAZE, T. VSES. KONF.,2ND, ALMA-ATA, KAZ. SSR.,1966, pages 491-495,	1-5,7,8
Y	US 5 708 022 A (BASTOS CECILIA M ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13) column 5, line 39 - line 51; claims 1,4,6	1-5,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 September 1995 (1995-09-29) & JP 07 126176 A (HIROSHI SAKURAI;OTHERS: 01), 16 May 1995 (1995-05-16) abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-303518 abstract	1,3,4
A	WO 96 03643 A (DOW CHEMICAL CO ;STRICKLAND ALAN D (US)) 8 February 1996 (1996-02-08) page 15, line 42 -page 16, line 31 page 21, line 8 - line 11; example 19	1-8
A	US 5 715 845 A (SAMAIN HENRI) 10 February 1998 (1998-02-10) column 1, line 54 -column 2, line 23; example 4	1-8

6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/08527

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-7
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

Pursuant to the result of the prior review according to PCT Rule 40.2(e) PCT, no additional fees are to be refunded.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date

The International Searching Authority has established that this international application contains multiple (groups of) inventions as follows:

1. Claim nos.: 1-3, 5-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane.

2. Claim nos.: 1-3, 5-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and 1, 8-diazabicyclo'5.4.0!undec-7-ene (1,5-5).

3. Claim nos.: 1-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and pyridine-2,6-dicarboxylic acid.

4. Claim nos.: 1-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and 2,2':6',2"-terpyridine.

5. Claim nos.: 1-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and 1,10-phenanthroline.

6. Claim nos.: 1-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and tris(2-pyridylmethyl)amine.

7. Claim nos.: 1-8 (in part)

 Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date

a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and tris(2-pyridylethyl)amine.

8. Claim nos.: 1-8 (in part)

Agents for colouring fibres containing keratin, especially human hair, containing at least one intermediate colourant product, characterised in that it contains 0.0001 to 1.0 wt.% of a transition metal complex containing one or more transition metal cations, selected from the following: iron, cobalt, manganese, molybdenum, ruthenium and/or vanadium, and N-carboxymethyl-N-(2-pyridylmethyl)glycine.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/08527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.

Continued from field I.2

Claim nos.: 1-7

Claim nos. 1-7 relate to a disproportionately large number of possible products. They actually cover so many possible options that they are so inconcise within the meaning of PCT Article 6 that a meaningful search was impossible. Claims 1-7 also relate to a product that is defined i.a. by the following parameters:

An intermediate colourant product;
A bidentate or multidentate ligand with at least one co-ordination site that is formed by a heterocycle.

The use of these parameters in the context given must be considered as a lack of clarity withing the meaning of PCT Article 6. It is impossible to compare the parameters chosen by the applicant with the relevant prior art. The lack of clarity is such that a meaningful, complete search is impossible. The search therefore focussed on those parts of the claims that can be considered clear and concise, i.e. on agents containing transition metal complexes containing the transition metal cations listed in claim 1 and the nitrogenous and heterocyclic ligands listed in claim 3.

The applicant is advised that patent claims relating to inventions for which no international search has been produced cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to cases where the applicant presents new patent claims in the course of the PCT Chapter II procedure. If the defects that are responsible for the declaration according to PCT Article 17(2) are eliminated, a further search can be carried out in the course of the examination (Cf. EPO Guidelines C-VI, 8.5) after entry into the regional phase before the EPO.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/08527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1439307 A	03-08-1966	NONE	
EP 0621029 A	26-10-1994	US 5368610 A	29-11-1994
		CA 2121623 A	21-10-1994
		JP 7002637 A	06-01-1995
EP 0507448 A	07-10-1992	US 5100436 A	31-03-1992
		AU 655234 B	08-12-1994
		AU 1213792 A	10-09-1992
		CA 2062293 A	08-09-1992
		DE 69211045 D	04-07-1996
		DE 69211045 T	02-10-1996
		GR 3020079 T	31-08-1996
		JP 5124940 A	21-05-1993
		US 5316551 A	31-05-1994
WO 9801418 A	15-01-1998	DE 19728334 A	08-01-1998
		EP 0970041 A	12-01-2000
		US 6024768 A	15-02-2000
US 3429646 A	25-02-1969	BE 701405 A	18-12-1967
		DE 1519518 A	15-01-1970
		DK 113027 B	10-02-1969
		FI 44675 B	31-08-1971
		FR 1463870 A	10-03-1967
		GB 1107463 A	
		LU 49250 A	07-02-1967
		SE 302338 B	15-07-1968
EP 0437875 A	24-07-1991	SE 465155 B	05-08-1991
		DE 69007769 D	05-05-1994
		DE 69007769 T	10-11-1994
		JP 5261280 A	12-10-1993
		SE 8904258 A	20-06-1991
		US 5141966 A	25-08-1992
US 5708022 A	13-01-1998	AU 4017695 A	23-05-1996
		WO 9613510 A	09-05-1996
JP 07126176 A	16-05-1995	NONE	
WO 9603643 A	08-02-1996	US 5606512 A	25-02-1997
		AU 692906 B	18-06-1998
		AU 3125995 A	22-02-1996
		CA 2194182 A	08-02-1996
		EP 0772770 A	14-05-1997
		EP 0971230 A	12-01-2000
		JP 10505416 T	26-05-1998
		NZ 290505 A	23-12-1998
		US 5616497 A	01-04-1997
US 5715845 A	10-02-1998	FR 2727314 A	31-05-1996
		CA 2162984 A	25-05-1996
		DE 69500138 D	27-02-1997
		DE 69500138 T	30-04-1997
		EP 0713695 A	29-05-1996
		ES 2099645 T	16-05-1997
		JP 2746558 B	06-05-1998

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ional Application No
PCT/EP 99/08527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5715845 A		JP 8208447 A	13-08-1996

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08527

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	FR 1 439 307 A (YAMAHUTSU SANGYO KAISHA) 3. August 1966 (1966-08-03) Anspruch 1	1,2,4,5, 7,8 3
X	EP 0 621 029 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 26. Oktober 1994 (1994-10-26) Seite 8, Zeile 37 - Zeile 40; Ansprüche 1,2	1-8
X	EP 0 507 448 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 44 - Zeile 45; Ansprüche 1-3,5,6,9; Tabelle 4	1-5,7,8

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
9. Mai 2000	19.06.00

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Minas, S

6

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 01418 A (BITTNER ANDREAS JOACHIM ;SCHWARZKOPF GMBH HANS (DE); KLEEN ASTRID) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 14, Absatz 3; Ansprüche 3,6,8-10	1-5,8
Y	US 3 429 646 A (STEED MICHAEL WILLIAM) 25. Februar 1969 (1969-02-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-5,7,8
Y	EP 0 437 875 A (EXPLOATERINGS AB TBF) 24. Juli 1991 (1991-07-24) Seite 3, Zeile 26 - Zeile 40; Anspruch 1; Beispiel 4	3
Y	YAMAMOTO,S. ET AL.: "Bleach activation catalyst and bleach compositions containing the same showing good bleaching efficiency even at low temperatures" STN INTERNATIONAL, FILE CAPLUS, AN129:55804, XP002136263 Zusammenfassung & JP 10 140193 A (LION CORP., JAPAN) 26. Mai 1998 (1998-05-26)	1-5,7,8
Y	KRAUSE, H.W.: "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron chelates" STN INTERNATIONAL, FILE CAPLUS, AN 70:100078, XP002136264 & KATAL. REAKTS. ZHIDK. FAZE, T. VSES. KONF.,2ND, ALMA-ATA, KAZ. SSR.,1966, Seiten 491-495,	1-5,7,8
Y	US 5 708 022 A (BASTOS CECILIA M ET AL) 13. Januar 1998 (1998-01-13) Spalte 5, Zeile 39 - Zeile 51; Ansprüche 1,4,6	1-5,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) & JP 07 126176 A (HIROSHI SAKURAI;OTHERS: 01), 16. Mai 1995 (1995-05-16) Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-303518 Zusammenfassung	1,3,4
A	WO 96 03643 A (DOW CHEMICAL CO ;STRICKLAND ALAN D (US)) 8. Februar 1996 (1996-02-08) Seite 15, Zeile 42 -Seite 16, Zeile 31 Seite 21, Zeile 8 - Zeile 11; Beispiel 19	1-8

-/--

6

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ...ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08527

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 715 845 A (SAMAIN HENRI) 10. Februar 1998 (1998-02-10) Spalte 1, Zeile 54 -Spalte 2, Zeile 23; Beispiel 4 -----	1-8

6

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

mationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08527

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. [] Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. [X] Ansprüche Nr. 1-7
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. [] Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung
gemäss Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatten.

1. [X] Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. [] Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. [] Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. [] Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

[X] Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

[] Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-3, 5-8 (teilweise)

 Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
 - ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
 - 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
 enthält.

2. Ansprüche: 1-3, 5-8 (teilweise)

 Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
 - ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
 - 1,8-Diazabicyclo‘5.4.0!undec-7-en (1,5-5)
 enthält.

3. Ansprüche: 1-8 (teilweise)

 Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
 - ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
 - Pyridin-2,6-dicarbonsäure
 enthält.

4. Ansprüche: 1-8 (teilweise)

 Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
 - ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
 - 2,2’:6’,2’’-Terpyridin
 enthält.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

WEITERE ANGABEN PCT/ISA/ 210

5. Ansprüche: 1-8 (teilweise)

Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
- ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
- 1,10-Phenanthrolin
enthält.

6. Ansprüche: 1-8 (teilweise)

Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
- ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
- Tris(2-pyridylmethyl)amin
enthält.

7. Ansprüche: 1-8 (teilweise)

Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
- ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
- Tris(2-pyridylethyl)amin
enthält.

8. Ansprüche: 1-8 (teilweise)

Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines übergangsmetallkomplexes enhält, der
- ein oder mehrere übergangsmetallkationen, ausgewählt aus Eisen, Kobalt, Mangan, Molybdän, Ruthenium und/oder Vanadium sowie
- N-Carboxymethyl-N-(2-pyridylmethyl)glycin
enthält.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

WEITERE ANGABEN PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-7

Die geltenden Patentansprüche 1-7 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Produkte. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar und zu weitläufig gefasst erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichten. Zudem sind die geltenden Patentansprüche 1-7 auf ein Produkt zu beziehen, das u.a mittels der folgenden Parameter definiert wird:

Ein Farbstoffvorprodukt;
Einen zweizähnigen oder mehrzähnigen Liganden, bei dem mindestens eine Koordinationsstelle durch einen stickstoffhaltigen Heterocyclus gebildet wird.

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar und knapp gefaßt gelten können, nämlich auf Mittel, die Übergangsmetallkomplexe enthalten, die die in Anspruch 1 aufgeführten Übergangsmetallkationen sowie die in Anspruch 3 aufgeführten stickstoffhaltigen und heterocyclischen Liganden enthalten

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 1439307	A	03-08-1966	KEINE		
EP 0621029	A	26-10-1994	US	5368610 A	29-11-1994
			CA	2121623 A	21-10-1994
			JP	7002637 A	06-01-1995
EP 0507448	A	07-10-1992	US	5100436 A	31-03-1992
			AU	655234 B	08-12-1994
			AU	1213792 A	10-09-1992
			CA	2062293 A	08-09-1992
			DE	69211045 D	04-07-1996
			DE	69211045 T	02-10-1996
			GR	3020079 T	31-08-1996
			JP	5124940 A	21-05-1993
			US	5316551 A	31-05-1994
WO 9801418	A	15-01-1998	DE	19728334 A	08-01-1998
			EP	0970041 A	12-01-2000
			US	6024768 A	15-02-2000
US 3429646	A	25-02-1969	BE	701405 A	18-12-1967
			DE	1519518 A	15-01-1970
			DK	113027 B	10-02-1969
			FI	44675 B	31-08-1971
			FR	1463870 A	10-03-1967
			GB	1107463 A	
			LU	49250 A	07-02-1967
			SE	302338 B	15-07-1968
EP 0437875	A	24-07-1991	SE	465155 B	05-08-1991
			DE	69007769 D	05-05-1994
			DE	69007769 T	10-11-1994
			JP	5261280 A	12-10-1993
			SE	8904258 A	20-06-1991
			US	5141966 A	25-08-1992
US 5708022	A	13-01-1998	AU	4017695 A	23-05-1996
			WO	9613510 A	09-05-1996
JP 07126176	A	16-05-1995	KEINE		
WO 9603643	A	08-02-1996	US	5606512 A	25-02-1997
			AU	692906 B	18-06-1998
			AU	3125995 A	22-02-1996
			CA	2194182 A	08-02-1996
			EP	0772770 A	14-05-1997
			EP	0971230 A	12-01-2000
			JP	10505416 T	26-05-1998
			NZ	290505 A	23-12-1998
			US	5616497 A	01-04-1997
US 5715845	A	10-02-1998	FR	2727314 A	31-05-1996
			CA	2162984 A	25-05-1996
			DE	69500138 D	27-02-1997
			DE	69500138 T	30-04-1997
			EP	0713695 A	29-05-1996
			ES	2099645 T	16-05-1997
			JP	2746558 B	06-05-1998

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5715845 A		JP 8208447 A	13-08-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BNSDOCID: <WO_____0029036A3_I_>

THIS PAGE BLANK (USPTO)